

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08K 5/06

C08L 63/02



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96111931.4

[43]公开日 1997年4月30日

[11]公开号 CN 1148605A

[22]申请日 96.8.26

[14]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

[30]优先权

代理人 魏金玺 杨丽琴

[32]95.8.25 [33]JP[31]217664 / 95

[71]申请人 东都化成株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 陈俊彦 中村义明
佐藤哲则 森川纯行

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 阻燃剂化合物、其制法及含有它的阻燃热塑性树脂组合物

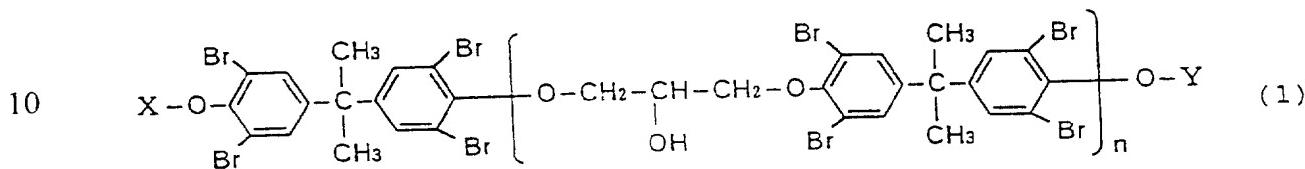
[57]摘要

一种含有通式(1)表明的溴的阻燃剂化合物，其中端基X和Y是由式(2)所示A或B所包括，所述阻燃剂化合物是含X=A和Y=B的15—30%的组合物、含X=A和Y=B的40—60%的组合物以及含有X=Y=B的20—35%的组合物的混合物，聚合度n由整数0—30表示，而且阻燃的热塑性树脂包括所述阻燃剂化合物。

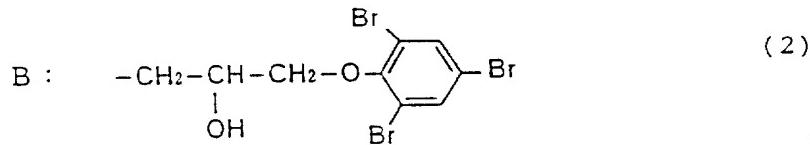
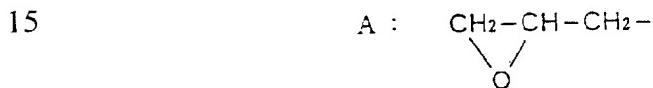
(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

5 1.一种阻燃剂，包含由通式（1）表明的溴，其中端基 X 和 Y 是由
 式（2）所示的 A 或 B 所包括，所述阻燃剂是包含 X = Y = A 的 15
 - 30 % 的组合物，包含 X = A 和 Y = B 的 40 - 60 % 的组合物以及包
 含 X = Y = B 的 20 - 35 % 的组合物的混合物，和聚合度 n 由整数 0
 - 30 表示，



在这种情况下，A 和 B 表示如下：



- 20
- 2.一种包含权利要求 1 的阻燃剂的阻燃热塑性树脂组合物。
 - 3.生产权利要求 1 的阻燃剂的方法，其特征在于四溴双酚 A、三溴苯酚和表氯醇（epichlorohydrine）在碱金属氢氧化物存在下起反应。
 - 4.生产权利要求 1 的阻燃剂的方法，其特征在于四溴双酚 A、三溴苯基缩小甘油醚和表氯醇在碱金属氢氧化物的存在下起反应。
 - 25 5.生产权利要求 1 的阻燃剂的方法，其特征在于四溴双酚 A 型环氧树脂、四溴双酚 A 和三溴苯酚在催化剂存在下起反应，所述树脂的环氧当量为 350 - 700g/eq，软化点为 50 - 105 °C 和溴含量为 46 - 52 %。
 - 30 6.生产权利要求 1 的阻燃剂的方法，其特征在于四溴双酚 A 型环氧树脂和三溴苯酚在催化剂存在下起反应，所述树脂的环氧当量为 600 -

1300g/eq，软化点为 95 – 140 °C 和溴含量为 50 – 53 %。

7. 生产权利要求 1 的阻燃剂的方法，其特征在于四溴双酚 A 型树脂、四溴双酚 A 和三溴苯基缩水甘油醚在催化剂的存在下起反应，所述树脂的环氧当量为 350 – 700g/eq，软化点为 50 – 105 °C 和溴含量为 46 – 52 %。

8. 生产权利要求 5、6 和 7 的阻燃剂的方法，其中用于反应的催化剂是磷酸盐催化剂。

说 明 书

阻燃剂化合物,其制法及含有它的阻燃热塑性树脂组合物

5

本发明涉及加入热塑性树脂中的阻燃剂化合物，其生产方法以及含有所述阻燃剂化合物的树脂组合物。

10

现有技术描述

15

特种苯乙烯树脂如高冲击性聚苯乙烯（HIPS）、ABS等等具有优良的机械性能并且在绝缘性和模压加工性上是优越的。另外，工程塑料如 PET、PBT 等等经改进后具有了另外的特殊性能，例如耐热性和尺寸稳定性。因此，近年来这些工程塑料被广泛用于 OA 装置、家用电器用具的外壳、汽车配件等等。然而，由于这些树脂是可燃的物质，从安全角度上看，改进这些树脂使其具有阻燃剂性能变成十分急迫的要求。

20

此外，在 OA 装置、家用电器用具等等领域内，这些树脂一般用于室内，但由于来自荧光灯或户外日光的光线影响，随着时间的推移出现了变黄的趋势。因此，耐光性方面的改进也变得重要起来。

25

30

已经建议用卤素取代的各种有机化合物作添加剂，可使以苯乙烯树脂为代表的热塑性树脂具有阻燃性能。作为所述阻燃剂化合物，已经提到的有含溴的较低分子量的有机化合物，如四溴双酚 A（TBA）或聚（溴二苯基醚）（PBDPE）。然而，尽管低分子量的阻燃剂化合物具有制造成本方面的优点，但是在耐热性、耐光性和热稳定性方面具有丧失、变质的问题。此外，近来，分子量设计的较高分子量低聚物型的阻燃剂化合物正在开始使用。作为这类化合物的实例，有两个端基是环氧基的溴代环氧（Tohto Kasei 的 YDB - 406，408，等等，在市场上已营销）、两个端基由三溴苯酚封端的改性溴代环氧（Tohto Kasei 的 TB - 60，62，等等，已在市场上营销）、溴聚碳酸酯低聚物等等。

在日本公开专利公开号 1 - 287132 中，公开了耐冲击性优越的并

具有耐光性和高阻燃性的苯乙烯树脂组合物，是通过把含卤素的、两个端基都有环氧基的化合物加到 ABS 树脂中得到的。但是，在与金属的粘附性（非一粘附性）上有缺点。

另外，在日本公开专利公开号 5 - 117463 中，推荐产品从模具出来的脱模能力优越的阻燃剂是通过把含长链脂族羧酸化合物的卤代环氧阻燃剂化合物加到苯乙烯树脂中获得的。然而，由于包含了长链脂族羧酸化合物，树脂组合物的热稳定性和阻燃效率均降低，事实上，获得质量平衡性极佳的阻燃的苯乙烯树脂组合物是困难的。

再有，在日本公开专利公开号 62 - 4737 和 63 - 73749 中，建议使用卤代环氧改性的，其两个终端环氧基中的两个被 TBD (三溴苯酚) 封端的大于 60%，和含有低于 40% 环氧基的卤代环氧树脂的混合物作阻燃剂化合物，但该方法具有耐光性方面的缺陷。在日本公开专利公开号 1 - 1706 30 中，提出作阻燃剂化合物使用的是改性溴代低分子量化合物，其两个末端中的两个或一个被 TBP 封端的为 50%，但是它有对低分子量来说耐热性差和耐光性也差的缺点。

如上所述，尽管近来使用量提高的溴代环氧低聚物和改性溴代环氧低聚物具有许多优良的特性，尤其是在耐光性上，但是它们还有如下的缺点，并且希望得到改进。

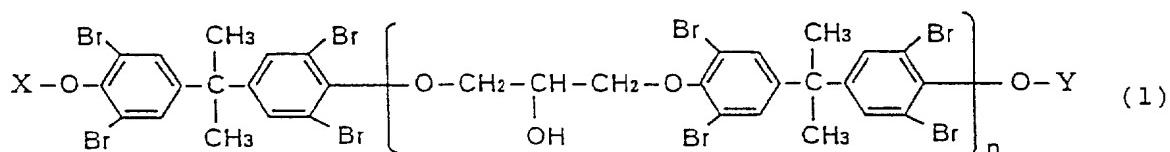
换句话说，假若把溴代环氧低聚物加到热塑性的树脂中，在用挤压机或注模机的混捏和模制工艺过程中，所述低聚物就会粘附在这些模制机械的螺杆上。在连续生产以后，因为粘附着的低聚物长期暴露于高温下，所以低聚物失去光泽并降解。这些失去光泽和降解的物质作为外来物质沾污了化合物和模制产品。

另一方面，改性溴代环氧低聚物与溴代环氧相比没有粘附金属的性质，然而，因为末端被三溴苯酚封端，它不仅在耐光性上差而且倾向于变黄。

本发明者们进行了各种研究以获得阻燃剂，该阻燃剂具有所述溴代环氧低聚物所具有的耐光性和所述改性溴代环氧低聚物所具有的对金属的非粘附性，并且完成了本发明。本发明第一目的是提供一种新型的阻燃剂化合物，它具有耐光性和对金属的非粘附性，本发明还提供一种包含所述阻燃剂化合物的树脂组合物。

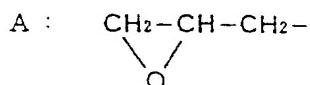
本发明的要点在于由通式（1）表示的含溴阻燃剂化合物，其中端基X和Y为式（2）表明的A或B所包括，并且所述阻燃剂化合物是一种含15—30% X=Y=A的组合物、含40—60%的X=A和Y=B的组合物以及含有20—35%的X=Y=B的组合物的混合物，

5 聚合度n用整数0—30表示。

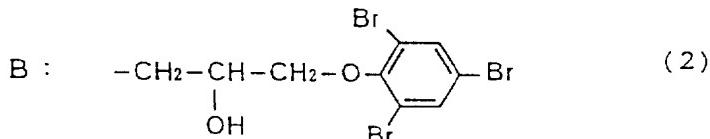


10

在该情况下，A和B表示如下：



15



20

更具体地说明本发明如下。

在本发明中存在若干获得通式（1）新型阻燃剂的方法。尤其是，最有代表性的方法是通过四溴双酚A（TBA）和表氯醇(epichlorohydrine)（ECE）、三溴苯酚（TBP）和甲基异丁基酮（MIBK）的混合物在碱金属氢氧化物的存在下起反应获得与端基A和B一致的（1）。在该方法中，聚合度n用TBA和ECH的摩尔比加以控制，而端基A和B的比值用ECH和TBP的摩尔比加以控制。或者，在获得具有端基A的（1）之后，有可能通过TBP和端基A起反应而产生。

30 第二种方法是使用三溴苯酚缩水甘油醚（TBPGE），也就是说，这种获取新型阻燃剂的方法是通过在MIBK溶剂的情况下加入固定量的TBPGE和ECH并且在碱金属氢氧化物的存在下起反应。与第一种方法相类似，在该种方法中，聚合度n可用TBA和（ECH +

TBPGE)的摩尔比进行控制, 而端基 A 和 B 的比值用 ECH 和 TBPGE 的摩尔比进行控制。或者, 有可能在 TBA 和 TBPGE 反应后加入 ECH 。

第三种方法是四溴双酚 A 型的环氧树脂, TBA 和 TBP 在催化剂存在下起反应, 可获得通式 (1) 的阻燃剂, 所述树脂的环氧当量为 350 - 700g/eq, 软化点为 50 - 105 °C 和溴含量为 50 - 53 %.

理想的是, 对于用在本方法中的四溴双酚 A 型环氧树脂, 环氧当量是 350 - 700g/eq 而较为理想的是 380 - 420, 软化点为 64 - 74 °C, 而溴含量为 46 - 50 %. 对比而言处理环氧当量较低的四溴双酚 A 的二环氧甘油醚是困难的, 因为它是结晶的或者易于结晶的, 而且就高生产成本而言它也是不经济的。另一方面, 对比而言处理环氧当量较高的也是不理想的, 因为在分子设计中缺少自由度。就所述环氧树脂而论, 通过 TBA 和 ECH 的直接反应获得的环氧树脂是合乎要求的, 因为颜色特性是合适的而且不存在催化剂是遗留的差异。然而, 也有可能使用按照所用催化剂通过低分子量的环氧树脂和 TBA 的加成反应所获得的环氧树脂。在这种方法, 考虑原料环氧的聚合度 n, n 可借助控制 TBA 的环氧基和苯酚羟基的摩尔比进行控制。端基 A 和 B 的比值可按第一环氧基—TBA 的羟基—TBP (B) 的羟基 = A, 加入的 TBP 摩尔数 = B 进行计算。

在三溴苯酚和环氧基的反应中, 反应速率由于在三溴苯酚的羟基邻位上存在着溴原子的空间位阻所以是缓慢的, 使用催化剂是适合的。作为催化剂, 常规公用已知的碱金属盐如苛性碱、苛性钾等等, 叔胺如三丁胺、三乙胺等等, 以及季铵盐如溴化四丁铵也都能够使用。然而, 在碱性催化剂的情况下, 反应速率是缓慢的而且这种作为水解的障碍物在使用聚酯和聚碳酸酯作阻燃剂时易于发生。胺催化剂的缺点是产品被特别着色因而不适合用在白色产品上, 即产品在耐光性上是差的。为了实施本发明, 考虑有关反应速率、产品的颜色特性, 热稳定性等等问题, 提出下列催化剂为理想催化剂, 即膦如三苯基膦、磷酸盐催化剂, 如碘化乙基三苯基膦、溴化乙基三磷 (ethyl triphosphonium bromide), 乙酸乙基三苯基膦和溴化 n-丁基三苯基膦。就这些催化剂而言, 对于反应物的苯酚成分来说, 理想使用量为 200 - 5,000ppm, 更好是 400 - 3000ppm .

第四种方法是使四溴双酚A型环氧树脂和三溴苯酚在催化剂存在下反应获得通式（1）的阻燃剂，所述树脂的环氧当量为600 - 1300g/tq，软化点为95 - 140℃和溴含量为50 - 53%。

用于本方法中的四溴双酚A型环氧树脂可通过TBA和ECH的直接反应获得，并且理想的是环氧当量为600 - 1300g/eq，更好的是600 - 770g/eq。软化点为95 - 115℃，和溴含量为50 - 52%。往环氧当量在此范围的环氧树脂中加目标量的TBP可获得通式（1）的阻燃剂，它具有合适的n值因而有很大的效用。这种方法也可要求磷酸盐作反应催化剂。

第五种方法是使四溴双酚A型环氧树脂，三溴苯酚A和三溴苯基缩水甘油醚在催化剂的存在下起反应获得新型阻燃剂。这种方法与第三种方法相类似，只是使用TBPGE代替TBP。在这种方法中，首先使TBA和TBPGE反应，然后再与环氧树脂反应。另外，未反应的TBPGE遗留而产生缺陷如软化点下降或气体产物的发生。

通式（1）是低聚物，分子量是分布的。平均聚合度n为0 - 30，并且应进行选择以使加入低聚物的各树脂获得最好的性能。通常，对于苯乙烯树脂来说，优选聚合度n为0 - 5，而对PET、PBT来说应优选n=3 - 30的聚合度。

引入通式（1）的端基A可保持溴化环氧低聚物优点的耐光性，为了对粘附金属的不足进行改进，引入端基B。在本发明阻燃剂的情况下，就希望的耐光性效果而言，低聚物的混合物必须含有15 - 30%的X = Y = A和40 - 60%的X = A和Y = B。就希望改进对金属的粘附性而言，低聚物的混合物必须含有20 - 35%的X = Y = B和40 - 60% X = A和Y = B。

作为加入本发明的阻燃剂化合物的热塑性树脂的实例，提出下列树脂。也就是说，聚苯乙烯树脂、聚酯树脂如聚（对苯二甲酸二乙酯）和聚（对苯二甲酸二丁酯）、聚烯烃树脂例如聚丙烯、聚酰胺树脂例如尼龙、聚碳酸酯树脂、聚缩醛（POM）树脂、聚丙烯酸酯（PAR）树脂、聚醚树脂例如改性聚亚苯基（PPO）树脂等等。

在实际应用与热塑性树脂混合的本发明阻燃剂化合物中，优先用量按树脂重量计为1 - 30份，较好的为5 - 25份。本发明的阻燃剂化合物可与其它的阻燃剂化合物一起使用只要能维持本发明的效果。此外，

有需要时，与阻燃剂助剂如三氧化二锑、五氧化二锑和钼氧化物、润滑剂、紫外吸收剂、抗氧剂、颜料、染料、脱模剂、填料、和其它添加剂一起使用不作特别地限定。

实施例

5 用实施例和对比例详细地对本发明进行描述，但不限于实施例。实施例中的份数和%指定根据重量表示。在本发明中，使用下列检验方法。

(1) 环氧当量： JIS K - 7234

(2) 软化点： JIS K - 7236

10 (3) 耐光性ΔE：使用日照风蚀计，用色差计（Tokyo Denshoku）测量 $62 \pm 2^\circ\text{C} \times 48$ 小时耐候试验（无雨）前后的试验样品色差。

(4) 可燃性试验：按 UL - 94 测量。

15 (5) 粘附金属性：将第一根 6 英寸的金属热辊置于 200 °C 下，第二根置于 60 °C 下。试验样品轻轻贴在第一辊上 3 分钟再捏和 3 分钟，取出混捏过的树脂，观察与辊粘附的情况。

评价 a：与辊不粘

b：从辊上易于除去

c：粘于辊上难以除去

20 (6) 端基组成：用液体色谱（LC），使用四氢呋喃（THF）/水（H₂O）/乙腈（ACN）作移动床，且以 TSkgel ODS - 120T (Toso) 柱，用 UV 检测器在 280nm 下测量，用各峰面积比例的平均值表示。

实施例 1

25 3 升可拆式烧瓶，带有温度计、搅拌器、滴管和冷凝器，装入 544g TBA、138.8g ECH 和 210g 的甲基异丁基酮（MIBK），在氮气吹扫下加热溶解，再于 95 °C 下 30 分钟内滴加 37.5g 48wt.% 的氢氧化钠水溶液。反应 4 小时后，所生成的溶液用 160g TBP 和 55g MIBK 稀释，再于 30 分钟滴加完 150g 48wt.% 的氢氧化钠水溶液，然后反应 12 小时。再加 530g MIBK 和 320g 的水，之后使其静置并分离水层除去产生的盐。另外，用相同量的水洗 5 次后过滤。然后，在 5 毛的真空度下于 30 150 °C 除去溶剂可获得目的产物的阻燃剂化合物 A。A 的物理性能示于表 1 中。

实施例 2

在 1 升的可拆式烧瓶中, 装入 800g EPOTOHTO YDB-400 (Tohto Kasei , 环氧当量: 400g/当量, 软化点: 67 ℃, 溴含量: 49wt.%), 136g TBA 、 224g TBP 和 0.25g 三苯膦 (TPP), 于 160 ℃ 和用氮气吹扫下反应 5 小时可获得目的产物阻燃剂化合物 B 。 B 的物理性能列于表 1 中。

实施例 3

采用与实施例 2 相同程序, 只是使用 237g 的 TBP , 获得阻燃剂化合物 C 。 C 的物理性能列于表 1 中。

参考例 1

类似于实施例 2 进行反应, 只是使用 137g 的 TBP 。所获得的阻燃剂化合物 D 的物理性能列于表 1 中。

参考例 2

类似于实施例 2 进行反应, 只是使用 347g 的 TBP 。所获阻燃剂化合物 E 的物理性能示于表 1 中。

此外, 作为比较, 将作为溴代环氧低聚物的实例 YDB - 406 (Tohto Kasei)的物理性能和作为改性溴代环氧低聚物实例的 TB - 62 (Tohto Kasei) 的物理性能也列于表 1 中。

表 1

20

	例 1	例 2	例 3	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4
阻燃剂	A	B	C	D	E	YDB-406	TB-62
X = Y = A 的含量	20.4	26.8	17.3	42.2	7.5	100	1.3
X=A,Y=B 的含量	48.8	46.9	48.5	44.7	41.0	0	5.2
X=Y=B 的含量	30.8	26.3	34.2	13.1	51.5	0	93.5
溴含量 %	55.2	54.6	55.4	53.2	56.3	50.5	58.2
软化点 ℃	110	108	112	105	114	102	117

30 实施例 4

在与实施例 1 相同的装置中, 加入 544g 的 TBA 、 97.1g 的 ECH 、 177.8g 的三溴苯基缩水甘油醚 (TBPGE) , 其环氧当量为 395g/eq 和

溴含量为 60.8 %，还加入 205g 的 MIBK，在氮气吹扫下加热溶解，于 95 °C 下在 90 分钟内加完 87.5g 48wt.% 的氢氧化钠水溶液。反应 2 小时后，加入 350g MIBK 和 230g 的水，然后使其静置再分离水层以除去产生的盐。另外，用相同量的水洗涤溶液 5 次后过滤，于 150 °C 下 5 真空度中回收溶剂获得目的产物阻燃剂化合物 F。F 的物理性能示于表 2 中。

实施例 5

在 1 升可拆式烧瓶中，加入 1440g 的 EPOTOHTO YDB - 408 (Tohto Kasei，环氧当量：720g/eq，软化点：110 °C，溴含量：51wt.%)，331g 的 TBP，和 0.33g 作催化剂的乙基三苯基碘，在 130 °C 下反应 1 小时再于 160 °C 下用氮气吹扫反应 5 小时，获得目的产物阻燃剂化合物 G。G 的物理性能示于表 2 中。

实施例 6

在 3 升可拆式、带有回流冷凝管的烧瓶中，加入 816g 的 TBA，592.5g 三溴苯基缩水甘油醚 (TBPGE，环氧当量为 395g/eq 和溴含量为 60.8%)，600g 甲基异丁基酮和 0.8g TPP 并于回流温度下反应 2 小时。然后，再加入 1200g 的 EPOTOHTO YDB - 400 (Tohto Kasei，环氧当量：400g/eq，软化点 67 °C，溴含量：49wt%)，再于 170 °C 下反应 5 小时，通过蒸馏除去溶剂 MIBK，获得目的产物阻燃剂化合物 H。H 的物理性能示于表 2 中。

参考例 5

使用与实施例 2 相同程序，只是使用 1.08g 的三丁胺代替三苯膦，获得阻燃剂化合物 I。I 的物理性能示于表 2 中。

表 2

	实施例 4	实施例 5	实施例 6	参考例 5
阻燃剂	F	G	H	I
X = Y = A 的含量	25.0	24.8	29.8	26.3
X = A，Y = B 的含量	47.1	52.1	49.9	45.8
X = Y = B 的含量	27.9	23.8	20.3	27.9
溴含量 %	54.1	55.0	53.4	54.5
软化点 °C	106	118	109	109

实施例 7 - 9 和对比例 1 - 4

其次，为了检验所获得的阻燃剂化合物的效果，测量与热塑性树脂混合的化合物的物理性能。也就是，对于实施例 7 - 9 是把实施例 1 - 3 所获得的阻燃剂化合物 A - C，和对于对比例 1 - 4 是把参考例 1 - 5 2 所获得的阻燃剂化合物 D - E、YDB - 406 和 TB - 62（上文已提到），为了比较，加到树脂中，其比例分别列于表 3 中，用 Henschel 混合机将它们混合，用双轴挤压机（Ikegai Tekko, PCM - 30）捏和可得到化合物。试验样品是由所获得的化合物通过注模法制成的。采用试验样品，测量可燃性、粘附性和耐光性。结果列于表 3 中。

10

表 3

		例 7	例 8	例 9	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
比例	ABS 树脂	74	74	73	73	74	72	75
	阻燃剂	A 20	B 20	C 20	D 21	E 20	YDB-406 22	TB-62 19
	Sb ₂ O ₃	4	4	4	4	4	4	4
	TiO ₂	2	2	2	2	2	2	2
可燃性 UL - 94		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
耐光性 ΔE		2.3	2.4	2.5	2.1	3.2	1.6	3.5
对金属粘附性		a	a	a	c	a	c	a

实施例 10 - 12 和对比例 5

与实施例 7 - 9 相类似，对于实施例 10 - 12 是将实施例 4 - 6 所获得的阻燃剂化合物 F - H 而对于对比例 5 是把参考例的阻燃剂化合物 I 加到树脂中，其比例分别列于表 4 中，用 Henschel 混合机将它们混合，用双轴挤压机（Ikegai Tekko, PCM-30）捏和可得到化合物。试验样品是由所获得的化合物通过注模法制成的。采用试验样品，测量可燃性、粘附性和耐光性。结果列于表 4 中。

30

表 4

		实施例 10	实施例 11	实施例 12	对比例 5
比值	ABS 树脂	74	74	73	74
	阻燃剂	F 20	G 20	G 21	I 20
	Sb ₂ O ₃	4	4	4	4
	TiO ₂	2	2	2	2
可燃性 UL - 94		V - 0	V - 0	V - 0	V - 0
耐光性ΔE		2.4	2.3	2.2	3.1
对金属的粘附性		a	a	a	a

正如由表 3 和表 4 清楚可见，本发明的阻燃剂显示出能保持耐光性和改进的粘附金属性的优良效果，尽管它是溴代环氧低聚物型的，但不降低溴含量。因此，加入阻燃剂的树脂组合物是高度阻燃的而且在耐光性、耐热性和流动性方面是优越的，还具有改进的不粘附注模机和挤压机的螺杆、轧辊以及模具的金属部件。结果，可提供用于必须阻燃性的领域内例如 OA 装置、家用电器用具外壳、汽车零件等等的热塑性树脂组合物。